

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-154410

(43)Date of publication of application : 24.09.1982

(51)Int.Cl.

D01F 6/62

(21)Application number : 56-035290

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.03.1981

(72)Inventor : SAITO ISOO

FUJIOKA KOTARO

ARAI HAJIME

SARUYAMA HIDEO

(54) POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: High-strength fiber for rubber reinforcement that is made by melt spinning a polymer mainly consisting of ethylene terephthalate units under specific cooling conditions at a certain taking-up speed and by drawing at a specific draw ratio, thus showing remarkably improved fatigue resistance as well as high elasticity and low shrinkage.

CONSTITUTION: A polymer containing more than 90mol% ethylene terephthalate units is melt spun, taken up at a speed of higher than 2Km/min, while the part right under the spinneret is surrounded with a heating or insulation chimney so that the optical birefringence of the fiber satisfies the equation (V is taking- up speed in Km/min). Then, the resultant fiber is drawn 1.4W3.5

times its original length. The fiber product has 100g/d or higher initial tensile resistance, less than 15g/d terminal modulus, less than 8% ratio of dry heat shrinkage/polymer intrinsic viscosity, more than 0.93 fc crystal orientation function, less than 0.92 amorphous molecule orientation, more than 47Å crystal size and less than 145Å long period.

15x10⁻⁹x(22v²-20v+38)2Å
2)x10⁻⁹x(22v²-20v+150)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-154410

⑮ Int. Cl.³
D 01 F 6/62

識別記号

庁内整理番号
6768-4L

⑯ 公開 昭和57年(1982)9月24日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑰ ポリエチレンテレフタレート系繊維及びその製法

⑱ 特 願 昭56-35290

⑲ 出 願 昭56(1981)3月13日

⑳ 発 明 者 斉藤磯雄

岡崎市矢作町字出口1番地東レ株式会社岡崎工場内

㉑ 発 明 者 藤岡幸太郎

岡崎市矢作町字出口1番地東レ

株式会社岡崎工場内

㉒ 発 明 者 荒井肇

岡崎市矢作町字出口1番地東レ

株式会社岡崎工場内

㉓ 発 明 者 猿山秀夫

岡崎市矢作町字出口1番地東レ

株式会社岡崎工場内

㉔ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエチレンテレフタレート系繊維及びその製法

2. 特許請求の範囲

1. 分子鎖の全繰返し単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレート単位であるポリマーからなる繊維であつて、下記の特徴を同時に備えているポリエチレンテレフタレート系繊維。

(i) 初期引張強さ $M1 \geq 100 (g/4)$

(ii) ターミナルモジュラス $M2 \geq 15 (g/4)$

(iii) 乾熱収縮率/ポリマーの固有粘度

$$\Delta S / IV \leq 8 (\%)$$

(iv) 複屈折 $\Delta n = 1.70 \times 10^{-1} \sim 1.90 \times 10^{-1}$

(v) 結晶化度 $\alpha_0 \geq 0.95$

(vi) 非晶分子配向度 $\bar{P} \leq 0.92$

(vii) 結晶サイズ $D \geq 47 (\text{\AA})$

(viii) 長周期 $LD \leq 145 (\text{\AA})$

(ただし上記(i)~(viii)の特徴の定義は明細書本文による)。

2. (i) 分子鎖の全繰返し単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレート単位であるポリマーを熔融紡糸すること、

(ii) 熔融紡糸された紡出糸を固化後の紡出糸の引取速度 $(V) (cm/min)$ として $2.30/min$ 以上で引取ローラで引取ること、

(iii) 紡出口直下の雰囲気を加熱筒または保温筒で囲み、該雰囲気温度を、前記引取ローラを囲む糸の複屈折 Δn が下記式を満足するように保つこと

$$1.5 \times 10^{-1} \times (22V^2 - 20V + 30) \geq \Delta n \geq 0.7 \times 10^{-1} \times (22V^2 - 20V + 30)$$

(iv) 引取られた紡出糸を1.4~3.6倍に延伸することからなるポリエチレンテレフタレート系繊維の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエチレンテレフタレート系繊維、

特に高弾性率、低収縮率で且つ耐疲労性が著しく改善されたゴム補強用高強力ポリエチレンテレフタレート系繊維に関するものである。

近年、自動車タイヤ、特に乗用車用タイヤは、タイヤ構造のラジアル化が進み、高速走行時の乗りごちや操縦安定性がすぐれ、且つ燃費節約のため、軽量であることが要求されている。その為タイヤ補強用繊維としては、高強度で、高弾性率且つ低収縮性繊維が強く求められている。

そこで、これまで高弾性率、低収縮性ポリエチレンダイアキッドを製造する方法として例えば特開昭53-50082号公報の方法が提案されている。この方法は、上記特性を略備えたポリエチレンテレフタレート系繊維の製造として有用な一方法ではあるが、前記繊維を継承した後、炭酸処理してから熱処理して得た処理コードの強度が十分ではない。

例えば、延伸率が2200のときの強度が68/4未満と低い。この原因は、原料の強度が若干低く、かつ処理コードの強力利用率の改善

が求められていないためである。一般に同様の強力利用率を向上させるには「ターミナルモジュラス」と称される繊維特性を低下させればよいということがわかっている(特公41-7092号公報、繊維学会誌8(10)685(1955))。ここでターミナルモジュラスとは、繊維の荷重-伸度曲線における切断伸度より24%をひいた曲線上における応力の増加分を 2.4×10^{-1} で除した値をいう。これを前記の曲線A上でMになる繊維で図んで示した。

しかしながら、上記公知例はターミナルモジュラスをどのようにして低下させるかについては具体的な開示がない。

そこで、本発明者らは高弾性率、低収縮率特性を満足させ、高強力ポリエチレンテレフタレート系繊維本来の有用な特性を保持した繊維の製造に努めた結果、継承プロセスに於て繊維構造を制御することにより、上記のターミナルモジュラスを著しく低下させ、ひいては強力利用率を向上させ、処理コードの強度を高める目的を

らつて種々検討した結果、本発明に至達した。

即ち、上記の目的は、

- (i) 分子鎖の全繰返し単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレート単位であるポリマーを溶融継承すること、
- (ii) 溶融継承された紡出糸を固化後の紡出糸の引取速度(V)(Km/min)にして2 Km/min以上で引取ローフで引取ること
- (iii) 紡出糸を固化後の紡出糸を加熱筒または保温筒で固め、該保温筒の温度を、前記引取ローフを延た糸の複屈折(Δn)が下記式を満足するように保つこと

$$13 \times 10^{-3} \times (22V^2 - 20V + 30) \geq \Delta n \geq 27 \times 10^{-3} \times (22V^2 - 20V + 30)$$

及び

- (iv) 引取られた紡出糸を1.4〜5倍に延伸すること

によつて達成される。そしてこの方法によると分子鎖の全繰返し単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレート単位であるポリマーか

らなる繊維であつて、上記特性を同時に備えているポリエチレンテレフタレート系繊維が得られる。

- (v) 初期引張強度 $M1 \geq 100$ (g/d)
- (vi) ターミナルモジュラス $M0 \leq 16$ (g/d)
- (vii) 低収縮率/ポリマーの固有粘度 $\Delta S/IV \leq 8$ (g)
- (viii) 複屈折 $\Delta n = 170 \times 10^{-3} \sim 190 \times 10^{-3}$
- (ix) 結晶指向係数 $\alpha_0 \geq 0.95$
- (x) 非結晶分子配向度 $\beta \leq 0.92$
- (xi) 結晶サイズ $L \geq 4$ (Å)
- (xii) 長周期 $Lp \leq 145$ (Å)

この繊維は、従来の繊維と、特にターミナルモジュラス及び結晶サイズに関して著しく相違する。

更に具体的に本発明及びその方法によつて得られた繊維の特性について以下詳述する。

原料ポリマーは分子鎖の全繰返し単位の90モル%以上がポリエチレンテレフタレート繰返し単位のポリエチレンで、共重合成分を繰返し単位

にして70%以下を含有していてもよい。ポリエチレンテレフタレート単位と共重合しうる他のエステル形成性成分としてはグリコール成分として例えばジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ヘキサヒドロシクロヘキサメチレングリコール類、ジカルボン酸成分としては例えばイソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピ安息香酸、2-ターフェニル-4,4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバレン酸、アセフィン酸等が含まれる。

ポリニステルポリマは0-クロロフェニールを使用して25で測定した値より算出した固有粘度が0.6以上、特に0.7以上のものが好適である。

水分率0.05以下に乾燥した上記ポリエチレンテレフタレートを経て本発明法の工

例えば0.8以上であると口金(11)部の温度より高く、例えば1.0で以上高く、固有粘度が高く、例えば0.8未満の場合は、口金(11)部の温度を該固より5.0の位置まで少なくとも保持する。

加熱筒または保温筒(12)の高さ(L)と内径(D)は、例えば、口金1個につき $L=0.2 \sim 1.0$ 、 $D=0.05 \sim 0.50$ であり、且つ、 L/D よりとする。

加熱筒または保温筒(12)の下位には断熱筒(図示なし)を介し、または分することなく冷却筒(13)を設け、紡出糸条(17)は冷却される。冷却筒(13)の形式としてはユニフロー方式、環状自然吸引又は環状吹出し方式等があるが、本発明に適した方式は均一冷却しやすい環状自然吸引又は環状吹出し方式である。冷却筒(13)に冷却された紡出糸条(17)は通常の紡糸装置(14)、即ち給糸ロール又はガイド紡糸装置等によつて使用が与えられたのち、一対の引取ロール(4)例えばネルソンロールに描くか又は一対

の引取ロール(図示なし)に掛けて紡出糸条を所定の速度に制御したのち捲取る。

本発明法においては引取ロール(4)を越した紡出糸条(17)の複屈折 Δn を $1.5 \times 10^{-3} (7.2V^2 - 20V + 30) \geq \Delta n \geq 0.7 \times 10^{-3} (7.2V^2 - 20V + 30)$ 、好ましくは $1.2 \times 10^{-3} (7.2V^2 - 20V + 30) \geq \Delta n \geq 0.6 \times 10^{-3} (7.2V^2 - 20V + 30)$ (V: 引取速度 (mm/分)) の範囲にして紡出糸条(17)を捲取装置(10)によつて引取る。

前記の範囲に複屈折を保持せしめるにはポリマーの固有粘度、前記雰囲気と相まつて重要である。前記雰囲気とは口金(11)の下側から後述する加熱筒または保温筒で囲まれる領域をいう。

その温度は露点以上であるがポリマーの固有粘度によつても変化する。固有粘度が高く、例

の片掛けロール(図示なし)に掛けて紡出糸条を所定の速度に制御したのち捲取る。

本発明法においては引取ロール(4)を越した紡出糸条(17)の複屈折 Δn を $1.5 \times 10^{-3} (7.2V^2 - 20V + 30) \geq \Delta n \geq 0.7 \times 10^{-3} (7.2V^2 - 20V + 30)$ 、好ましくは $1.2 \times 10^{-3} (7.2V^2 - 20V + 30) \geq \Delta n \geq 0.6 \times 10^{-3} (7.2V^2 - 20V + 30)$ (V: 引取速度 (mm/分)) の範囲にして紡出糸条(17)を捲取装置(10)によつて引取る。

前記の範囲に複屈折を保持せしめるにはポリマーの固有粘度、前記雰囲気を制御する加熱筒または保温筒の温度及び長さを相互に関連づけて決定する必要がある。

捲き取つたポリビンは、延伸工程に送られ糸条の延伸が行なわれる。延伸工程は一般に高強力ポリエチレンテレフタレート糸を捲るために採用される多段延伸方法が好ましいが、糸延伸糸は既に比較的高延伸率が達成されているので、総合延伸率は3.0～4.0倍、通常は2.0～3.5倍でよく、1段延伸法を採用することも可能で

ある。

相当な延伸方法の例は次の通りである。第3図は、2段延伸法を示す工程図で、総合延伸倍率が主として20倍以上のとき、この工程が採用される。糸延伸系ドラム(1)から解巻された紡糸糸束(糸延伸糸)(17')は、ガイド(2)及び張力調整ローラ(3)を経て第1フィードローラ(4)、第2フィードローラ(5)、第1ドロローラ(6)、断板(7)、第2ドロローラ(8)によつて延伸され張力調整ローラ(9)、ガイド(2')を経て断板設置時に捲取される。第1フィードローラ(4)はポリエチレンテレフタレートガラス転移温度(28)以下の温度、通常は常温となっており、第2フィードローラ(5)は28~120℃、第1ドロローラ(6)は100~160℃、断板(7)は160~230℃、第2ドロローラ(8)は160~230℃に加熱されている。しかしいずれのローラ及び断板の温度も各々後段のローラの温度と等しいか、それより低い温度となつてゐる。張力調整ローラ(9)の温度は230℃以下と

なつてゐる。

第1フィードローラ(4)と第2フィードローラ(5)間の延伸倍率は、1.00~1.05で、実質的に延伸が起らない範囲である。

従つて前記二つのローラ間を走行する糸延伸糸(17')は震動状態にあるから、この状態が保たれれば、第1フィードローラ(4)は適当なテンサーにおきかえてもよい。

第2フィードローラ(5)と第1ドロローラ(6)との間の延伸倍率は1.2~2.0倍であり、第1ドロローラ(6)と第2ドロローラ(8)との間のそれは、1.2~2.0であり、そして、第2ドロローラ(8)と張力調整ローラ(9)との間では延伸倍率は0.95~1.05、従つて延伸された糸束(17')は若干収縮するか、または延伸される範囲にある。

第4図は総合延伸倍率が20倍以下の場合採用される1段延伸法の工程図である。この工程は比較的簡略化されたプロセスとなる。糸延伸ドラム(1)から解巻された糸延伸糸(17')は、

ガイド(2)、張力調整ローラ(3)を経て第1フィードローラ(4)と第2フィードローラ(5)との間で震動状態に保たれ、第2フィードローラ(5)と第1ドロローラ(6)との間で延伸される。断板(7)は前記二つのローラ(5)と(6)の間に設けられている。延伸された糸束(17')は第1ドロローラ(6)と張力調整ローラ(9)との間で若干の収縮ないしは延伸が付与される。第1フィードローラ(4)と第2フィードローラ(5)との間の延伸倍率は1.00~1.05、第2フィードローラ(5)と第1ドロローラ(6)との間の延伸倍率は2.0以下、そして第1ドロローラ(6)と張力調整ローラ(9)との間の延伸倍率は0.95~1.05である。

本発明法においては、第2図で示した方法で紡出糸束(17)をつくり、これを第3図、第4図の方法で延伸することなく、紡出糸束を一たん巻取らず連続して延伸する、いわゆる直紡糸延伸方法で延伸可能とするとも可能である。このプロセスを第5図に示す。

第2図に示す初糸工程と上記第4図に対応した1段延伸工程を連続して行なうプロセスで、総合延伸倍率が20倍以下の場合に有利、かつ合理的なプロセスである。引取ローラ又は第1フィードローラ(4)の温度はポリエチレンテレフタレート繊維のTg以下の温度、通常は常温であり、第2フィードローラ(5)のそれは28~60℃そして第1ドロローラ(6)は160℃以下(ポリエチレンテレフタレートの融点)間の温度であり、通常230℃以下である。第1フィードローラ(4)と第2フィードローラ(5)との間の延伸倍率は1.00~1.05である。第1フィードローラ(4)の温度を第2フィードローラ(5)の温度と同じにして、第1フィードローラ(4)を省略することも可能である。第1フィードローラ(4)と第1ドロローラ(6)間では1.1~2.5倍、第1ドロローラ(6)と張力調整ローラ(9)間では0.95~1.05倍で紡出糸束(17)が延伸される。第2フィードローラ(5)と第1ドロローラ(6)との間に温度センサ設置

(15)が設けられている。

この方法では、第1フイードローラ(4)と第2フイードローラ(5)の周面速度は2〜6 Km/min、通常2.7〜5 Km/minであり、捲取装置(6)における捲取速度は4.5 Km/min以上となる。また、この方法の開始にあたっては最初の手掛けを約4.5 Km/min速度で行ない、徐々にロール及び捲取装置の速度を上げ、所定のスピードになつたら自動的にロビンを切替えることが可能となり、自動切替装置を有する捲取機が有利である。

かくして得られるポリエチレンテレフタレート系繊維は、次の特性を具えている。

- (A) 初期引張強度 $M1 \geq 100$ (g/d)
 - (B) ターミナルモジュラス $M2 \leq 15$ (g/d)
 - (C) 乾熱収縮率/ポリマーの固有粘度
- $$\Delta B/IV \leq 0$$
- (D) 破断折 $\Delta\alpha = 170 \times 10^{-1} \sim 170 \times 10^{-2}$
 - (E) 結晶配向関数 $f_0 \geq 0.93$
 - (F) 非晶分子配向度 $\bar{P} \geq 0.92$
 - (G) 結晶サイズ $D \geq 47$ (Å)

て動点温度で4時間放置し、再び上記荷重をかけて測定した長さから次式により算出した。

$$\text{乾熱収縮率} = (l_0 - l) / l_0 \times 100 (\%)$$

(ハ-11) 固有粘度 IV

オストワルド粘度計を用いてオルソクロロフェノール100.0 ccに対し試料0.5gを溶解した溶液の相対粘度 η_r を25℃で測定し、次の近似式によりIVを算出した。

$$IV = 0.0242\eta_r + 0.2634$$

$$\text{但し } \eta_r = \frac{\tau \times d}{t_0 \times d_0}$$

τ : 溶液の落下時間(秒)

t_0 : オルソクロロフェノールの落下時間(秒)

d : 溶液の密度(g/cc)

d_0 : オルソクロロフェノールの密度(g/cc)

(イ) 破断折 $\Delta\alpha$

ニコソ(株)製 PSH 型偏光顕微鏡を用い、5線光源とし、通常のベレフロンセンセーター法によつて求めた。

(イ) 長周期 $Lp \leq 145$ (Å)

なお諸記(4)〜(9)の特性の定義及び測定法は次のとおりである。

(イ) 初期引張強度 $M1$

JIS-B-11017の規定による。荷重-伸長曲線は次の条件で測定して得られたものである。

試料を解状にとり、20℃、6.6第RHに置かれた部屋で24時間放置後、マシソン UTM-4.2型引張試験機(東邦ゴールドライン製)を用い、試高25mm、引張速度5.0 mm/分で測定した。

(イ) ターミナルモジュラス $M2$

この定義は前記したとおりである。荷重-伸長曲線は初期引張強度 $M1$ の項と同じである。

(イ-1) 乾熱収縮率 ΔB

試料を解状にとり、20℃、6.6第RHの湿度に24時間以上放置したもの、試料の0.5g/4に相当する荷重をかけて測定された長さ l の試料を、伸張力状態で150℃のオープン中に30分放置したもの、オープンから取り出し

(イ) 結晶配向関数 f_0

結晶部の配向関数 f_0 として(010)(100)赤道線干渉のデバイ膜上におつた強度分布曲線の半値巾 H^* から次式を用いて求めた。但し(010)と(100)から求めた値の平均値とする。

$$f_0 = \frac{180^\circ - H^*}{100^\circ}$$

(イ) 非晶分子配向度 \bar{P}

試料を紫外線 "Mikrophor 275" の0.2 mm水層液中に5.5℃、5時間浸漬し、充分洗浄したのも風乾して測定試料とした。日本分光工業(株)製 FOM-1 偏光光度計を用い、動点波長365 nm、波長波長420 nmで偏光散光の相対強度を測定し、次式により求めた。

$$\bar{P} = 1 - \frac{B}{A}$$

但し A: 縦軸方向の偏光散光の相対強度

B: 縦軸と直角方向の

(X線図解)

顕微鏡視野広角X線及び小角X線散乱装置を用いてCukaを線源として測定した。

(1) 結晶サイズD

足かけの結晶サイズを標準線走査の(010)(100)強度分布曲線の半価巾 β' よりSobolevの次式を用いて求めた。

$$D = \frac{K}{\beta \cdot 0.035}$$

但し $K = Sobolev$ の定数 ($K=1$ とした)

$\lambda = X$ 線波長 ($= 1.5418 \text{ \AA}$)

$\theta =$ 回折角 (Bragg 角) ($^\circ$)

$\beta =$ 半価巾 ($\beta^2 = \beta'^2 - \beta''^2$) ラジアン

$\beta' =$ 実測半価巾

$\beta'' =$ 装置補正 完全結晶の半価巾

(\pm 単結晶) $= 0.75^\circ$

(\pm 多結晶) $= 0.150$ ラジアン

抗炭を有し、且つ著しく低いターミナルモジユラスを有する。

そのため、本発明の繊維を織糸し被覆剤処理及び熱処理工程による熱処理モードの強力利用率が高くなる。

乾熱収縮率はポリマの重合度依存性があり、低重合度がポリマからなる繊維程収縮率が低い。しかしポリマ重合度をあげるとはポリエステル繊維の種々の性能例えば強度及び耐疲労性の大巾な低下を伴うので、重合度を下げずに乾熱収縮率を下げる必要がある。そこで重合度効果を増大する為、乾熱収縮率を重合度の近似としての固有粘度 (η) で表した値 0.01 (100°C 、 η) で換算することにより本発明のポリエチレンテレフタレート系繊維の乾熱収縮率化効果を明らかにした。

次に繊維構造特性であるが、従来の繊維に比較して複屈折、非晶分子配向度が低い、結晶配向はほぼ同等である。結晶化度は高く、結晶のラテラルサイズは大きいが無周期は短い。

無周期 L_p

小角散乱写真フィルム上の干渉干渉の縦位相方向の干渉間隔 ($R =$) からカメラ半径 ($R = 400 \text{ mm}$) 散乱の幾何学条件より散乱角 (2θ) を求め Bragg の式より無周期 L_p (\AA) を求めた。

上記特性をもつ本発明のポリエチレンテレフタレート系繊維は、特に自動車用タイヤの補強繊維として次の特徴を有し、すぐれた性能を発揮する。

本発明のポリエチレンテレフタレート系繊維は初期引張強度が 100 g/d 以上と高い一方、繊維の切斷直前の弾性率 (ターミナルモジユラス) が著しく低いことを特徴とする。

通常のプロセスで得られるポリエチレンテレフタレート繊維の低いターミナルモジユラスは延伸弾性を下げることで得られるが、このような方法で得られた低いターミナルモジユラスを有する繊維は初期引張強度も低い (図1図2で示す)。本発明の繊維は通常のポリエチレンテレフタレート繊維とほぼ同等の初期引張強

このような繊維構造は、ゴム増強用繊維として従来から高強度化を志向してきたものとは著しく異なる。

本発明のポリエチレンテレフタレート系繊維に於てはむしろ結晶はラテラル方向に成長し、結晶間の非晶分子鎖は弛緩し、結晶、非晶部それぞれが安定構造を有し、二相構造化が顕著である。

このような繊維構造の二相構造を更に顕微化して、その特徴を応用したものとしては例えば R.L. Cannon らによつて J. Polymer Sci., Macromolecular Review 11 207~275 (1976) によつて紹介されているニラスチクファイバーがある。

本発明者は補強用ポリエチレンテレフタレート繊維として、十分な強度を保持しつつ、低収縮性、高弾性率特性、高耐疲労性を有する為、ハードエラストチックファイバー構造の安定な結晶及び非晶の二相構造が顕著なことに注目し、基本的な繊維構造形成手段を導入する

ことによつて新しいプロセスの開発に努め、本発明を施すを得るに至つた。

次に本発明に係る製造をたとえばタイヤコードに用いた場合の形態について述べる。前記製造をタイヤコードにする場合、繊維とタイヤのゴム組成物との接着性を付与するため接着剤のゲイッパ処理がなされる。この処理を経て得られる、いわゆる処理コードの弾性率はゲイッパ処理工程でストレッチ率を上げる方法でも、みかけ上アップさせることもできるが、この方法では収縮率のアップを伴ない、結局、実際のタイヤ中での弾性率は低くなるのでこの方法は効果があつた。そこで本発明では処理コードの固有の収縮率、弾性率特性をあらわす方法として処理コードを100℃、50分間熱処理したのちの中間伸び E_m (100℃、 α)をもつて示すことにした。

又熱処理処理コードの中間伸び E_m (100℃、 β)はポリエチレンテレフタレートと重合度 α も固有粘度にも依存する。そこで重合度の

等とすぐれていることを意味する。

処理コードの強力利用率(対原糸:対生コード)が高いので原糸強度が若干低いにもかかわらず、処理コード強度は従来糸とはほとんど同等かむしろ高くなるまで回復する。

本発明の(ゴム補強用)繊維はタイヤコードのほか、Vベルト、タイミングベルト、搬送用ベルト、自動搬送ベルト等の各種ベルト類、繊維補強ゴムシート、コーティングアブリック等、特に高強力、寸法安定性、耐疲労性の特性が有用される用途に用いることができる。

尚、以下の実施例に用いた特性のうち、前記していない特性の定義及び測定法は次の通りである。

1 引張試験(強度、伸び・中間伸び)

測定した通り、JIS-B-21017の方法で行なつた。中間伸びは、原糸の場合4.5g/φ応力時伸び、生コード及び処理コードの場合は22.5g/φ応力時伸びとした。

なお、荷重伸長曲線より得られる切断強度、

強度を抽出して本発明の効果を示す方法として、熱処理処理コードの中間伸びをそれぞれの繊維の固有粘度(IV)で除した値をもつて表わした。

本発明の処理コードは、ゴムタイヤ中の寸法安定性がよく、又高弾性率であるが、更に耐疲労性が抜群にすぐれているという特徴も有する。結晶部、非晶部それぞれが安定な繊維構造からなる為、タイヤ走行時にうける圧縮伸長の繰り返し、疲労に対して耐久性がすぐれており、例えばグッドリヤー・マローリー・フアティーグテストを行なうと従来糸の1~10倍の疲労寿命を示す。又併試チューブは従来コードよりも約10~15℃発熱温度が低いことを見出した。このことは、タイヤ中においてタイヤコードが受ける化学的劣化に対しても有利なことを示している。

このような安定な繊維構造は内部に歪を持たない為、低収縮率で且つ、ゴム補強用繊維として有用な実用特性、例えば、タイヤ成型に至る加工工程での断力利用率、耐疲労性、耐屈曲性

初期引張抵抗度、中間伸び、グー・ミナル・ミナル等の伸長に伴うゲニールの減少はこれを補正していない。

2 強力利用率

$$\text{生コード強力利用率} = \frac{\text{生コード強力}}{\text{原糸強力} \times 2} \times 100$$

$$\text{処理コード強力利用率(倍)} = \frac{\text{処理コード強力}}{\text{原糸強力} \times 2} \times 100$$

3 乾熱収縮率(生コード及び処理コード)

処理温度を100℃とした以外、前記した原糸と同じ方法で測定した。

4 熱処理処理コード中間伸び E_m (100℃、 α)

処理コードを100℃、50分間オーブン中で熱処理したのち、荷重伸長曲線を測定し、22.5g/φ応力時伸びを求め、 E_m (100℃、 α)とした。

5 疲労試験(グッドリヤー・マローリー・フアティーグテスト)

ASTM D885に準じた。チューブ内径5.5mm/φ、回転速度850rpm、チューブ角

90°とした。

チューブが破断するまでの時間を求め、同時にテストした標準試料(従来糸)本(4)の破断時間を100として比を求め、9.5倍劣化寿命として示した。

実施例1〜7及び比較実施例(1)〜(4)

固有粘度(IV)1.20、カルキギンシ末細、重量2.8モル/10⁵gのポリエチレンテラフレートチューブをエクストルーゾ型紡糸機で紡糸した。ポリマー温度295℃、口金は孔径0.4mmで孔数は96ホール及び192ホールを用いた。

口金下には紡糸機ブロックと断糸板を介し、50mmの加熱筒をとりつけ、雰囲気温度を550℃とした。

紡出糸は加熱筒を通過したあと、自然収引式チュームによって急冷、細化し、次いで給油ロールにて細化を付与したのち、張面速度600〜60000mm/分で回収するネルソロールに巻きつけたのち巻取った。

細コードの特性及び性能評価結果を示した。比較試料として従来の低速紡糸プロセスで得られた直接紡糸延伸糸を用い、特性を比較示した。

本発明の10000mm/分以上の引取糸はターミナルセグメント、乾熱収縮率、複屈折、非晶分子配向度、長周期の値が低く、ラテラル方向の結晶サイズが大きいという原料特性及び繊維構造特性を示している。又この繊維からなる延伸コードは低収縮、高弾性率で、強力利用率が高く、且つ、耐疲労性がすぐれていることも示している。

得られた糸延伸糸は次いで図1の2段延伸機によつて延伸した。引取速度25000mm/分以上の糸延伸糸は2本合糸して延伸し、全試料共10000D-192#11とした。延伸糸は切斷伸度が11〜12割となるよう延伸倍率を設定した。

この延伸糸は次いで無承機で下熱を2方向に492/10mm、上熱を8方向に492/10mmかけ生コードとした。

次に生コードをリフター社製コンピュータリタによつて、レゾルレンーホルマリンラテックス及びエポキシレイソシアネートを主成分とする硬化剤液を付与したのち、160℃の加熱炉中を定長で60秒間通過させ、引き続き25%の緊張を与えつつ240℃の加熱炉で120秒間通過させて熱処理し、更に緊張を与えつつ240℃、50秒間熱処理して処理コードとした。

表1に糸延伸糸特性、表2に延伸条件、表3に延伸糸特性、表4に生コード特性、表5に処

表 1 鋼 絲 繩 索 特 性

試 料 處	轉 速 ($\frac{1}{\text{分}}$)	σ_b	$\Delta \sigma$ ($\times 10^{-2}$)	鋼 度 ($\frac{1}{\text{mm}}$)	強 度 ($\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$)	伸 度 (%)	備 考
(1)	500	594	22	5510	152	456	比較實施例
(2)	1000	594	36	4410	168	355	"
(3)	1500	595	40	3650	172	267	"
1	2000	595	206	3050	212	214	實 施 例
2	2500	594	286	1302	244	178	"
3	3000	593	326	1103	266	146	"
4	3500	595	512	1054	309	132	"
5	4000	595	703	968	321	111	"
6	4500	595	866	872	342	99	"
7	5000	595	923	781	353	86	"
(4)	600	592	(28)	鋼 絲 繩 索 結 構 示 意 圖			比較實施例

表 2 鋼 絲 繩 索 特 性

試 料 處	轉 速 ($\frac{1}{\text{分}}$)	PR 溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	延伸比	1DR 溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	延伸比	2DR 溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	延伸比	3DR 溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	延伸比	最 合 延伸比
(1)	500	90	5.78	110	1.5	200	225	0.97	常 溫	560
(1)	500	"	3.29	"	"	"	"	"	"	4.79
(2)	1000	"	2.93	"	"	"	"	"	"	4.27
(3)	1500	"	2.43	"	"	"	"	"	"	3.64
1	2000	"	2.03	"	"	"	"	"	"	2.96
2	2500	"	1.73	"	"	"	"	"	"	2.52
3	3000	"	1.53	"	"	"	"	"	"	2.23
4	3500	"	1.40	"	"	"	"	"	"	2.04
5	4000	"	1.28	"	"	"	"	"	"	1.86
6	4500	"	1.16	"	"	"	"	"	"	1.69
7	5000	"	1.04	"	"	"	"	"	"	1.51
(4)	600	90	5.79	110	1.49	"	220	0.96	"	5.45

表 3 延 伸 率 特 性

試 料	紡 速 (m/分)	織 度 (D)	強 力 T (kg)	強 度 T/D (g/d)	伸 度 E (%)	初期引張係数 N1 (g/d)	β-ニトロセル ロース N2 (g/d)	中 間 伸 度 ME (%)	乾熱収縮率 ΔB 180℃ (%)	ΔB/IV (%)	収 縮 折 ΔB (×10 ⁻³)	結 晶 化 度 X (%)	結 晶 度 向 度 数 % 20	結 晶 サ イ ズ D (Å)	長 周 期 L (Å)	非 晶 分 子 配 向 度 σ
(1)	600	1008	238	260	124	119	555	46	25	10.1	194	502	0.934	44	135	0.953
(1)	700	1070	227	277	125	92	125	48	42	6.6	179	488	0.915	42	136	0.920
(2)	1000	1012	205	202	122	120	202	46	22	8.7	190	512	0.930	46	140	0.939
(3)	1500	1011	265	266	123	116	24	46	20	8.4	182	523	0.940	48	145	0.989
1	2000	1009	240	240	121	119	24	46	66	21	178	523	0.941	49	141	0.989
2	2500	1018	245	230	118	118	42	46	42	46	176	522	0.943	48	141	0.980
3	3000	1019	234	210	122	122	54	45	50	42	176	523	0.943	49	141	0.976
4	3500	1009	208	202	141	125	26	44	49	53	175	538	0.948	47	141	0.967
5	4000	1003	229	225	139	122	0	43	47	51	175	532	0.945	54	141	0.984
6	4500	1015	226	202	114	118	0	45	45	48	173	543	0.948	54	140	0.972
7	5000	1014	280	269	113	120	0	46	42	45	173	558	0.946	56	138	0.966
(4)	600 従来糸	1010	234	225	125	122	200	47	102	11.1	192	490	0.936	45	134	0.957

表 4 生 二 一 特 性

試 料	紡 速 (m/分)	織 度 (D)	強 力 T (kg)	強 度 T/D (g/d)	伸 度 E (%)	中間伸度 ME (%)	β-ニトロ セル ロース N2 (g/d)	乾熱収縮率 ΔB 180℃ (%)	強力利用率 (%)
(1)	500	2240	1584	7.07	15.9	5.8	520	20.3	84.9
(2)	1000	2265	1397	6.05	16.2	5.8	261	16.4	88.4
(3)	1500	2250	1247	5.88	16.5	5.7	146	14.6	89.4
1	2000	2263	1552	6.86	15.7	5.6	123	12.9	91.5
2	2500	2272	1560	6.90	15.5	5.7	120	12.0	92.0
3	3000	2228	1552	6.88	16.5	5.5	109	10.9	91.8
4	3500	2206	1472	6.67	15.3	5.1	75	9.2	91.1
5	4000	2210	1460	6.56	16.2	5.0	93	8.6	90.7
6	4500	2209	1440	6.52	15.8	5.0	78	8.0	90.3
7	5000	2204	1426	6.47	15.6	5.0	73	7.7	91.0
(4)	600 従来糸	2268	1410	6.10	15.8	5.8	510	19.9	86.2

表 5 処 理 コ ー ド 特 性

試料 No	紡速 (m/分)	線度 D	強力 T (kg)	強度 T/D (g/g)	伸度 E (%)	中間伸度 ME (%)	ノーマル モジュラス ML (g/g)	乾燥収縮率 ΔS 180℃ (%)	強力利用率 (%)	UY 値 比寿命	Em(180℃) /TY (%)
(1)	800	2370	1345	452	15.9	4.6	524	7.7	82.8	81	14.9
(2)	1000	2373	1569	661	15.2	4.6	309	7.0	84.9	110	15.4
(3)	1500	2352	1550	659	15.5	4.6	257	6.7	83.6	100	13.0
1	2000	2342	1557	665	14.8	4.7	232	6.2	91.8	400	12.5
2	2500	2351	1514	644	15.7	4.6	204	5.5	89.6	582	11.5
3	3000	2336	1490	638	16.7	4.8	186	4.7	89.3	485	10.0
4	3500	2306	1439	623	16.4	4.7	122	4.0	90.3	640	9.8
5	4000	2310	1459	632	16.0	4.6	99	3.7	90.1	490	9.2
6	4500	2355	1433	604	16.1	4.7	102	3.5	96.0	441	8.0
7	5000	2320	1410	606	16.5	4.6	95	3.4	96.4	500	8.7
(4)	600 従来糸	2340	1519	649	16.4	4.7	208	7.5	81.5	100	14.4

実施例 8 ~ 10 及び比較実施例 (5)、(6)

固有粘度 (IV) は 7.0、カルゴキシル末増量 3.5 モル/10⁵ g のポリエチレンテレフタレートチップをプレッシャーロール型紡糸機で 290℃ で紡糸した。口金は孔径 0.3φ、孔数 20 口であつた。口金下に長さ 80 cm の保護筒を取りつけたところ口金面から 10 cm の巻取位置は 290℃ であつた。紡出糸を環状スピンで冷却したのち、口金下 150 cm でガイド糸油装置で油剤を付与したのち、1 対のロールに片掛けして速度を 5500、4000、6500 m/分とそれぞれ制御したのちチーズ型高速度取巻機で巻取つた。巻取糸は 5 本合糸したら延伸し、延伸糸は更に 5 本合糸して 10000 ~ 10000 とした。延伸は 2 段の方法で行ない、延伸倍率は切断伸度を約 1.2 倍とする為、それぞれ 1.9 倍、1.6 倍、1.4 倍に設定した。

次いで実施例 1 と同様に関糸合糸して生コードとしたのち、製造剤付与及びヒートセットして処碼コードとした。表 6、7、8、9 にそれ

ぞれ未延伸糸、延伸糸、生コード、処碼コード特性を示した。

比較として固有粘度 0.59、0.71、1.21 のポリエチレンテレフタレートチップを用い、従来プロセスで作製したそれぞれの特性を示した。従来糸とは繊維構造特性が異なり、ダイヤコードの高弾性率、低収縮率、耐疲労性もすぐれていることが示されている。

表 6 未延伸糸特性

糸	紡速	IV	強度 D (d)	伸び E (%)	強度 Z/D (g/d)	伸び E (%)	ΔE ($\times 10^{-2}$)	備考
8	5500 回/分	0.68	218	0.718	286	112	50	実施例
9	4500	0.68	178	0.718	347	81	61	"
10	5500	0.68	160	0.608	380	60	113	"
(4)	従来糸-1	0.92	—	—	—	—	(2.8)	比較実施例
(5)	" -2	0.68	—	—	—	—	(1.8)	"
(6)	" -3	0.55	—	—	—	—	(0.6)	"

() 位置特性糸種プロセスから未延伸糸をサンプリングして測定

表 7 延伸糸特性

糸	紡速 (回/分)	強度 D (c)	伸び E (%)	強度 Z/D (g/d)	伸び E (%)	初延伸 伸び率 Y1 (%)	中間伸 率 Y2 (%)	伸率 伸率 Y3 (%)	伸率 伸率 Y4 (%)	伸率 伸率 Y5 (%)	伸率 伸率 Y6 (%)	伸率 伸率 Y7 (%)	伸率 伸率 Y8 (%)	伸率 伸率 Y9 (%)	伸率 伸率 Y10 (%)	伸率 伸率 Y11 (%)
8	5500	1050	218	493	110	106	5.0	4.6	8.7	5.4	10.4	5.62	0.980	52	108	0.902
9	4500	1019	490	477	112	104	5.5	11.5	5.0	4.4	10.8	5.69	0.952	54	107	0.909
10	5500	1003	446	644	112	113	5.8	20	2.2	3.2	17.4	6.60	0.954	54	137	0.889
(4)	従来糸-1	1010	554	623	126	123	4.7	28.0	10.2	1.41	19.3	4.88	0.936	48	104	0.907
(5)	" -2	1031	854	866	124	120	5.0	31.7	6.3	5.1	19.7	5.43	0.938	46	104	0.965
(6)	" -3	1010	777	271	108	130	5.5	35.9	2.8	2.1	10.2	5.40	0.946	49	140	0.904

表 8 生 口 - F 特 性

区	转速	線 度 D (d)	張 力 T (kg)	強 度 T/D (g/d)	伸 度 E (%)	中間伸度 ME (%)	ターニナル モジュラス Mc (g/d)	乾綿収縮率 180℃ (%)	張力利用 率 (%)
8	3500 (g/分)	2290	1283	565	12.4	40	127	21	893
9	4500	2248	1253	540	15.7	60	142	34	825
10	5500	2262	1176	519	14.8	58	46	43	909
(4)	従来の1	2268	1410	710	15.8	58	310	128	862
(5)	" -2	2268	1437	636	16.1	59	326	132	871
(6)	" -3	2225	1348	606	15.2	57	359	49	839

表 9 処 理 口 - F 特 性

区	转速	線 度 D (d)	張 力 T (kg)	強 度 T/D (g/d)	伸 度 E (%)	中間伸度 ME (%)	ターニナル モジュラス Mc (g/d)	乾綿収縮率 ΔS (%)	Σ(180 ℃, E)/ ΣT (%)	張力利用 率 (%)	OT値對比 寿命
8	3500 (g/分)	2345	1279	545	13.3	31	162	29	126	891	156
9	4500	2287	1252	549	12.6	46	151	27	110	825	181
10	5500	2301	1174	510	15.1	48	128	28	118	909	206
(4)	従来の1	2340	1309	546	16.4	47	220	75	144	828	100
(5)	" -2	2296	1332	580	14.6	48	338	50	134	780	88
(6)	" -3	2261	1203	510	10.6	46	330	24	131	772	22

比較例 1

実施例 1 に於て口金下に取りつけた加熱筒を積極的に加熱することなく紡糸した。口金下 10mm 及び 50mm の位置における吐出量は 200cc 及び 150cc であった。この吐出量は極めて悪く、20000mm/分以上の紡糸速度では糸切れが頻発し、正常な引取りはできなかつた。尚 20000mm/分で引取つた糸の延伸率は 3.2×10^{-1} と高かつた。

又、同時に加熱筒を撤去して紡糸したところ 10000mm/分の紡速でも糸切れが頻発に起つた。

比較例 2

実施例 1 に於て、ポリマー温度を 313℃ にアップし、且つ口金下に取りつけた加熱筒温度を 300℃ に上げて、引取速度 5000mm/分で紡糸したところ、延伸率 2.0×10^{-1} の糸延伸率が得られた。

但し、固有粘度 (η_{sp}) が 0.05 に低下していた。この実施例 1 と同様の方法で 510 倍に低

しく低下した。

くしたところ、強度 809g/4、伸度 1.16 倍の延伸糸が得られた。しかしこの延伸糸は μ -カルモジニラスが 205g/4、 $\Delta D/IV$ が 7 であった。又、この纖維を用いて実施例 1 と同じ方法で処理した母題コードの $Ex(100^\circ C, R)$ は 155 であり、OT 疲労寿命は比較対照試料 (4) の 120 倍であり、若干改良されたにすぎなかつた。

実施例 11 及び比較実施例 (11)

実施例 11 における試料 (4) 及び比較試料 (4) の延伸糸を用い、下撚数を 207/10mm、上撚数を 207/10mm として生コードとなし、実施例を同様にして母題コードとし、それぞれ試料 11 及び比較実施例 (11) とした。

母題コードの特性、性能を比較評価したところ 10 の結果を得た。試料 11 は延伸数でも高撚数の比較試料 (4) よりもすぐれた耐疲労性を保持していた。

一方、低撚数化することにより高弾性、低収縮性は一層向上した。本例の試料の耐疲労性は著

試料 名	速度 (7/10cm)	温度 (℃)	張力 (kg)	張度 (g/d)	伸度 (%)	中間伸度 (%)	ターミナル モジュラス (g/g)	収収 (%)	収力利用 率 (%)	PI比 割合
4	上 45 下 49	2305	1459	635	14.4	4.7	122	4.0	91.4	640
(4)	上 25 下 49	2343	1519	649	16.4	4.7	280	7.5	82.8	100
11	上 20 下 20	2270	1662	732	15.2	4.4	104	2.9	94.5	160
(7)	上 20 下 20	2278	1668	741	15.9	4.4	271	6.5	80.2	22

4. 図面の簡単な説明

第1図は、ポリエチレンテレフタレート膜を、
を種々の条件で製造したときの荷重-伸度
曲線を示す。

第2図～第6図は本発明の工程図を示す。

14 : 給油装置

15 : 通熱蒸気装置

17 : 給出ホース

17' : 未延伸ホース

17'' : 延伸ホース

1 : 未延伸ホース

2 : ガイド

3 : 張力制御装置

4 : 引取ローラ

4' : 第1フィードローラ

5 : 第2フィードローラ

6、8' : 第1ドラローラ

7 : 熱風

8 : 第2ドラローラ

9 : 張力調整ローラ

10 : 締め装置

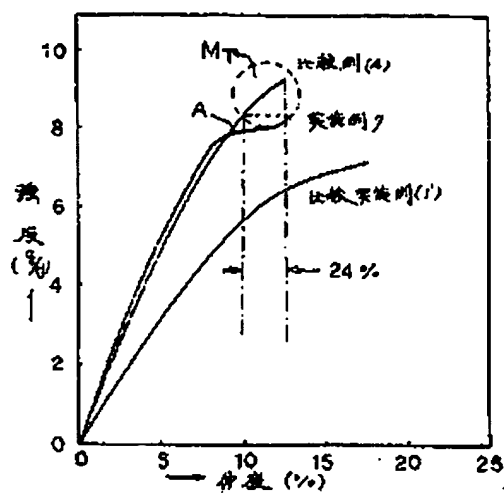
11 : 口金

12 : 加熱筒

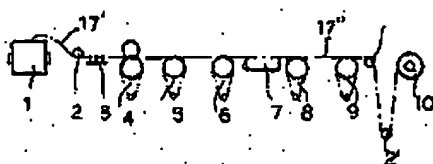
13 : 冷却装置

特許出願人 東レ株式会社

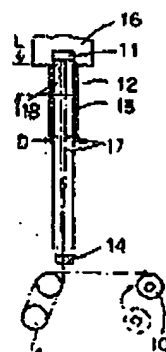
第 1 図



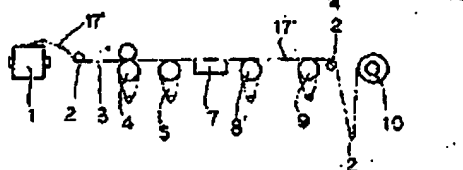
第 3 図



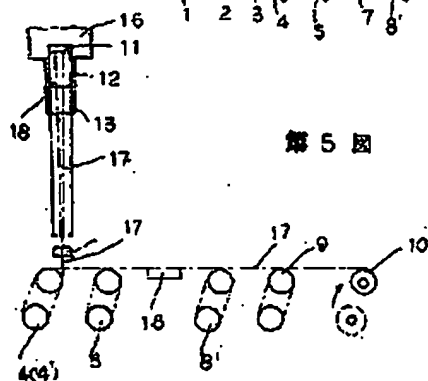
第 2 図



第 4 図



第 5 図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和56年特許願第 35296 号(特開 昭 57-154410 号, 昭和 57 年 9 月 24 日 発行 公開特許公報 57-15445 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 § (5)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
D11F 8/02		6791-46

手 続 補 正 書

昭和59年7月30日

特許庁長官 志 31 甲 登

1. 事件の表示

昭和56年特許願第 35296 号

2. 発明の名称

ポリエチレンテレフタレート系繊維及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名 称 株式会社

代表取締役 社長 伊 藤 昌 雄

4. 補正命令の日付

前 発

5. 補正により増加する発明の数

6. 補正の対象

明細書中「発明の名称を説明」の欄および「図面」

~~図面及び発明の要約~~

(1) 明細書中第4頁5行

“纖維学会誌”を“纖維機械学会誌”と補正する。

(2) 明細書中第8頁11～14行

“特に100g/4以上……得られない。
を「すなわち上記(1)～(4)のすべての特徴を同時に満足するポリエスチレン繊維が得られない。」と補正する。

(3) 明細書中第17頁5行

“(100)”を削除する。

(4) 明細書中第19頁6行

$$D = \frac{K}{\beta \cdot 0.0000} \quad \text{を} \quad D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot 0.0000}$$

と補正する。

(5) 明細書中第19頁10行

“ $\lambda = X$ 繊維長(=1.5410Å)”を“ $\lambda = X$ 繊維長(=0.15410Å)”と補正する。

(6) 明細書中第20頁4行

“ $\lambda = 4000$ nm) 波長”を“(=4000nm) および波長”と補正する。

(7) 明細書中第21頁8行

“あげること”を“下げること”と補正する。

(8) 明細書中第21頁13～14行

“ $\Delta B(100^\circ C, H)$ ”を“ $\Delta B/IV$ ”と補正する。

(9) 明細書中第22頁2行

“出向”を“指向”と補正する。

(10) 明細書中第24頁4行

“本発明の起振コード”を“本発明のポリエスチレン繊維からなる起振コード”と補正する。

(11) 明細書中第24頁6～7行

“繰り返し、疲労”を“繰り返し疲労”と補正する。

(12) 明細書中第24頁12行

“試験チューブ”を“本発明のポリエスチレン繊維からなるチューブ”と補正する。

(13) 明細書中第25頁9行

“コータフットフアブリック”を“コータフフアブリック”と補正する。

(14) 明細書中第25頁15行

「伸度中間伸度」を「伸度および中間伸度」と修正する。

時 明細書中第26頁1行

「図1」を「第3図」と修正する。

時 明細書中第28頁3行

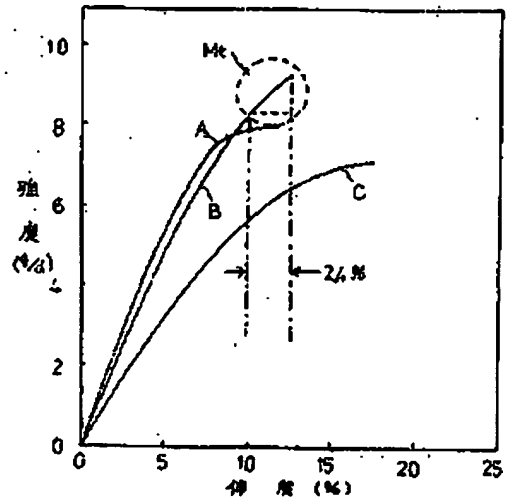
「492/100、」を「492/100かけ、これを2本合せて」と修正する。

時 明細書中第29頁の3行目と4行目の間に次文を挿入する。

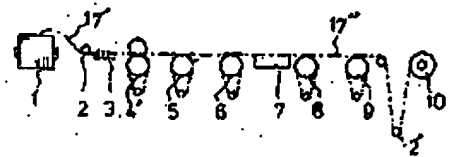
「また実施例7の延伸糸10、比較例10の延伸糸10および比較例11の延伸糸10の強度-伸度曲線を第1図に示した。」

時 図面中「第1図」、「第3図」、「第4図」および「第5図」を別紙のとおり修正する。

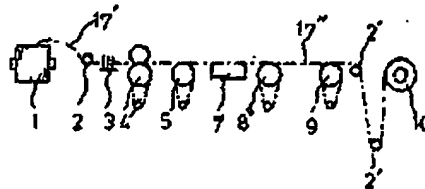
第1図



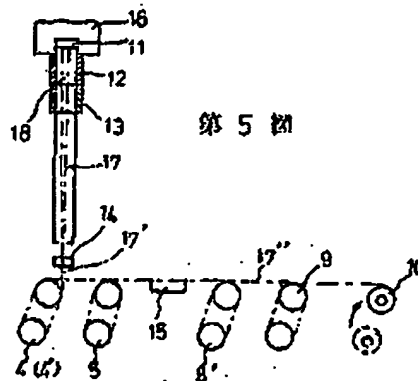
第3図



第4図



第5図



「伸度中間伸度」を「伸度および中間伸度」と修正する。

28 明細書中第28頁1行

「図1」を「第3図」と修正する。

29 明細書中第28頁3行

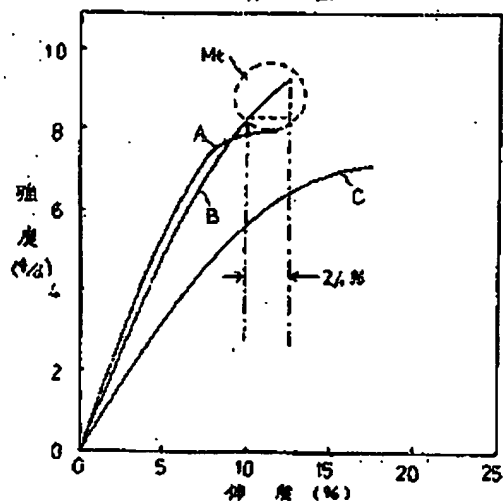
「492/100、」を「492/100か、これを2本合せて」と修正する。

30 明細書中第29頁の3行目と4行目の間に次文を挿入する。

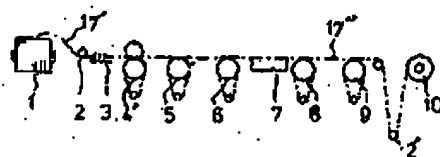
「また実施例7の延伸糸(4)、比較例(4)の延伸糸(4)および比較例(1')の延伸糸(4)の強度-伸度曲線を第1図に示した。」

31 図面中「第1図」、「第3図」、「第4図」および「第5図」を別紙のとおり修正する。

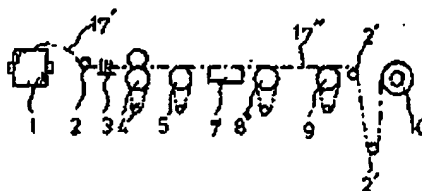
第1図



第3図



第4図



第5図

